

трещин по границам зёрен;

- образование окалины на внутренней стенке трубы с твёрдостью 380НВ привело к значительным внутренним напряжениям.

Список литературы: 1. *Брайтлинг Д.Р.* Трубы парового риформинга – мониторинг, конструкция и особенности эксплуатации / *Д.Р. Брайтлинг, В.Б. Кузнецов, Б.Р. Фишер* // Химическая техника. – 2006. – № 5. – С. 10 – 20. 2. *Симс Ч.* Жаропрочные сплавы / *Ч. Симс, В. Хагелъ*. – М.: «Металлургия», 1976. – 568 с.

Поступила в редколлегию 25.03.10

УДК 620.193.4

Д.В. БОБКОВ, канд. техн. наук, **В.А. КАЧАНОВ**, канд. хим. наук,
Ю.Б. ДАНИЛОВ, докт. техн. наук, **Е.К. ГВОЗДИКОВА**,
Т.Э. ШЕПИЛЬ, **Т.А. БАЛАК**,
В.Ю. КОЗИН, ОАО «УкрНИИхиммаш», г. Харьков, Украина

ОЦЕНКА КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СРЕДАХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Для визначення корозійної стійкості нових вітчизняних та іноземних сталей і сплавів були проведені промислові корозійні дослідження зразків конструкційних матеріалів та їх зварних з'єднань в екстракційній фосфорній кислоті, металографічні та електрохімічні дослідження. На підставі проведених досліджень розроблені рекомендації на конструкційні матеріали для розробки реактора екстракційної фосфорної кислоти.

Для определения коррозионной стойкости новых отечественных и импортных сталей и сплавов были проведены промышленные коррозионные испытания образцов конструкционных материалов и их сварных соединений в экстракционной фосфорной кислоте, металлографические и электрохимические исследования. На основании проведенных исследований разработаны рекомендации на конструкционные материалы для разработки реактора экстракционной фосфорной кислоты.

To determine the corrosion resistance of new domestic and foreign steels and alloys were conducted industrial corrosive samples of construction materials and their welded joints in extraction phosphoric acid, metallographic and electrochemical study. Based on research developed-driven recommendations for structural materials development for reactor extractive phosphoric acid.

Решаемые проблемы.

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) является одним из основных исходных компонентов для получения сложных минеральных удобрений.

Изучение процесса коррозии материалов в производстве ЭФК является сложной и серьезной проблемой.

В связи с высокотемпературным режимом производства ЭФК и наличием в ней агрессивных примесей и твердой фазы, конструкционные материалы, применяемые для изготовления технологического оборудования, должны обладать высокими показателями, как коррозионной стойкости, так и сопротивления абразивному износу.

Таким образом учитывая высокую агрессивность среды для проведения коррозионных и электрохимических исследований, были выбраны следующие материалы: стали 08Х21Н6М2Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х17Н13М3Т и сплавы 06ХН28МДТ, ЭК-5, ЭК-77, ЭП-758, а также сплавы фирмы «ТиссенКрупп ВДМ» 59, 31, 33.

Испытаниям подвергались образцы, как в состоянии поставки, так и их сварные соединения.

Также в промышленных условиях были проведены коррозионные испытания образцов L15, L25 представленных заказчиком.

Постановка задачи.

Целью данной работы является определение коррозионной стойкости новых отечественных и импортных коррозионностойких сталей и сплавов в растворах производства экстракционной фосфорной кислоты и в концентрированной серной кислоте.

Методика проведения работ.

Промышленные коррозионные испытания проводили в среде экстракционной фосфорной кислоты.

Продолжительность испытаний составляла 2040 часов.

Испытания проводили в действующих аппаратах ОАО «Сумыхимпром».

Испытаниям подвергались образцы основного металла и сварных соединений размером 20×80×6 мм с поперечным сварным швом.

Оценка коррозионной стойкости проводилась на основании визуального осмотра образцов, определения характера разрушений и скорости коррозии гравиметрическим методом [1].

А так же проведены металлографические исследования [2].

Загиб образцов на 90° проводили с помощью испытательной машины VRM-30.

Для металлографических исследований вырезали шлифы из образцов после промышленных испытаний.

Макроструктуру изучали на шлифах при увеличении до $\times 20$.

Микроструктуру исследовали на полированных шлифах, травленных электролитически в 10 %-ном водном растворе щавелевой кислоты.

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе МИМ-7 при увеличении $\times 200$.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате П-5826-М во фторопластовой ячейке с разделением анодного и катодного пространства диафрагмой из пористого фторопласта.

Измеряли потенциалы свободной коррозии исследуемых материалов в экстракционной фосфорной кислоте при температуре 80 °С.

Время до установления постоянного значения E_k 30 – 45 мин.

Потенциодинамические кривые снимали со скоростью изменения потенциала 1,8 В/час.

В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательный электрод – платина.

Экспериментальная часть.

Промышленные коррозионные испытания исследованных материалов проводили в среде экстракционной фосфорной кислоты в действующих аппаратах ОАО «Сумыхимпром».

Продолжительность испытаний составляла 2040 часов.

Результаты проведенных промышленных коррозионных испытаний представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, проведенные коррозионные исследования в условиях экстрактора фосфорной кислоты показали, что при температуре 75 – 80 °С сплавы 06ХН28МДТ, 02Х21Н25М5ДБ, ХН60МБ наименее стойки и корродируют со скоростью до 0,1 мм/год при средней скорости коррозии 0,07 мм/год.

Российский сплав ХН30МДБ и сплавы 31, 33, 59 фирмы «ТиссенКрупп ВДМ» обладают высокой коррозионной стойкостью, скорость коррозии сплавов не превышает 0,005 мм/год при равномерном характере коррозии.

После испытания на изгиб образцов, прошедших промышленные испытания, расслоения, надрывов и трещин не выявлено.

Таблица 1

Результаты промышленных коррозионных испытаний конструкционных материалов в средах экстракционной фосфорной кислоты на ОАО "Сумыхимпром".

Экстракционная фосфорная кислота 25%, пульпа, 2040 часов.

Сплав	Средняя скорость коррозии, мм/год ($t = 75 - 80^{\circ}\text{C}$)	Средняя скорость коррозии, мм/год ($t = 72 - 74^{\circ}\text{C}$)
Сплав 31	0,038	0,016
Сплав 33	0,046	0,011
Сплав 59	0,0440	0,0160
ЭИ-943 (06ХН28МДТ)	0,0720	0,0240
ЭП-758 (ХН60МБ)	0,0640	0,0340
ЭК-5 (02Х21Н25М5ДБ)	0,0760	
ЭК-77 (ХН30МДБ)	0,0200	
L-15	0,1640	
L-25	0,021	
ЭК5 (02Х21Н25М5ДБ)		0,0460
ЭП 54 (08Х21Н6М2Т)		0,0018
ЭИ 432 (10Х17Н13М3Т)		0,0080
ЭИ 448 (10Х17Н13М2Т)		0,0120

Металлографическими исследованиями образцов сварных соединений сплавов 31, 33 и 59 структурных изменений и локальных разрушений не выявлено.

В условиях экстракции фосфорной кислоты при температуре $t = 72 - 74^{\circ}\text{C}$ все исследованные материалы корродируют со скоростью коррозии менее 0,05 мм/год.

Наибольшей коррозионной стойкостью обладают сплавы 31, 33 и 59, скорость коррозии которых менее 0,002 мм/год.

После испытания на изгиб образцов, прошедших промышленные испытания склонности к межкристаллитной коррозии не выявлено.

На образцах стали 10Х17Н13М3Т и сплава ХН60МБ выявлены надрывы в сварных швах, что указывает на снижение пластичности металла, в процессе коррозионных испытаний может привести к локальным разрушениям.

Проведенные металлографические исследования сварного соединения сплава ХН60МБ показали на поверхности основного металла наличие мелких пузырьков (рис. 1), что может быть связано с диффузией водорода, образующегося при коррозии сплава, под поверхность металла и может привести к локальным разрушениям.



Рис. 1. Внешний вид образца сплава ХН60МБ после промышленных испытаний

Исследованиями микроструктуры выявлена ее неоднородность в виде полосчатости и хаотичным расположением карбидов (рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура сплава ХН60МБ после промышленных испытаний.

Образцы L-15 и L-25 корродируют в растворе экстракционной фосфорной кислоты со скоростью 0,016 и 0,021 мм/год соответственно.

Коррозия носит равномерный характер.

Электрохимические исследования, проведенные в растворе экстракционной фосфорной кислоты при температуре 80 °С, показали, что все исследованные материалы корродируют из пассивного состояния за исключением сталей 10X17H13M2T и 10X17H13M3T, где наблюдаются небольшие области активного состояния (рис. 3 и рис. 4).

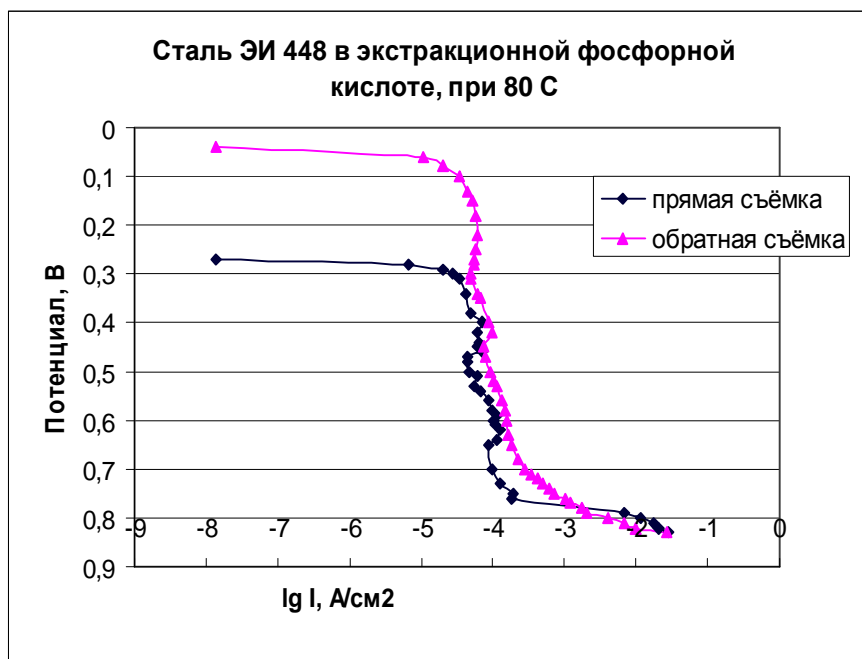


Рис. 3. Сталь ЭИ 448 в экстракционной фосфорной кислоте, при 80 °С

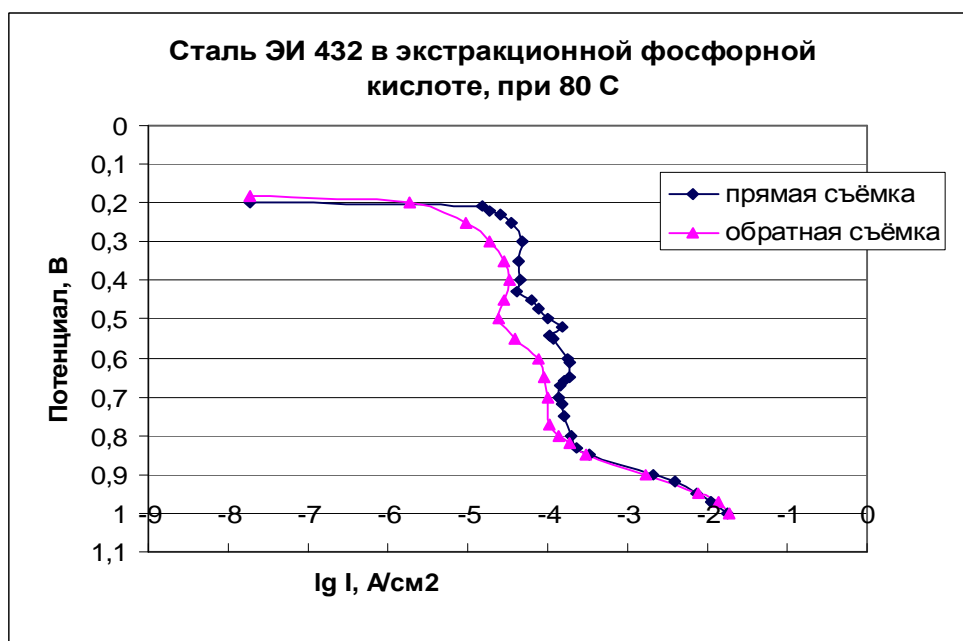


Рис. 4. Сталь ЭИ 432 в ЭИ 448 в экстракционной фосфорной кислоте, при 80 °С

Катодная обработка не приводит к активации стали.

В таблице 2 представлены скорости коррозии исследованных сталей и сплавов при потенциале свободной коррозии и в пассивной области.

Таблица 2

Скорости коррозии исследованных материалов* при потенциале свободной коррозии и в пассивной области в растворе экстракционной фосфорной кислоты при температуре 80 °С

Материал	Электрохимический эквивалент, (q)	Потенциал свободной коррозии, Есв.к, В	Проницаемость, П, мм/год	Диапазон потенциалов наиболее устойчивого пассивного состояния Е, В	Проницаемость, П, мм/год
08X21H6M2T (ЭП-54)	0,732	0,36	0,0001	0,57 – 0,86	0,047
Сплав 59	1,09	0,36	0,00018	0,46 – 0,7	0,153
Сплав 31	0,848	0,35	0,0001	0,42 – 0,8	0,143
Сплав 33	0,813	0,35	0,0001	0,42 – 0,72	0,06
02X21H25M5ДБ (ЭК-5)	0,842	0,27	0,00011	0,36 – 0,65	0,188
10X17H13M2T (ЭИ-448)	0,763	0,27	0,00012	0,57 – 0,86	0,513
10X17H13M3T (ЭИ-432)	0,773	0,2	0,00016	0,3 – 0,82	0,385
06ХН28МДТ (ЭИ-943)	0,827	0,33	0,00017	0,42 – 0,8	0,036
ХН60МБ (ЭИ-758)	1,11	0,21	0,00034	0,47 – 0,65	0,306
ХН30МДБ (ЭК-77)	0,837	0,2	0,00031	0,28 – 0,73	0,157

* Скорость коррозии получена пересчетом токовых показателей.

Как видно из таблицы, при потенциале свободной коррозии все исследованные материалы корродируют со скоростями менее 0,0005 мм/год.

При смещении потенциала в область более положительных значений, что может быть реализовано при изменении состава рабочей среды, скорости коррозии заметно возрастают.

Стали 10X17H13M2T и 10X17H13M3T в пассивной области нестойки и корродируют со скоростями 0,513 и 0,385 мм/год соответственно.

Двухфазная сталь 08X21H6M2T в этих условиях более стойка, скорость ее коррозии в пассивной области составляет 0,047мм/год, что согласуется с результатами промышленных коррозионных испытаний.

Наибольшей коррозионной стойкостью в пассивной области обладают сплавы ХН30МДБ, 06ХН28МДТ и 31, 33 и 59 фирмы «ТиссенКрупп ВДМ».

Скорость коррозии сплава 33 составляет 0,06 мм/год, остальных сплавов – вблизи 0,2 мм/год. Скорость коррозии 06ХН28МДТ варьируется в диапазоне 0,036 – 0,11 мм/год.

Достаточно высокой коррозионной стойкостью в этих условиях обладают сплавы ХН60МБ и 02Х21Н25М5ДБ, скорость коррозии которых около 0,3 мм/год.

Выводы.

Проведен комплекс коррозионно-электрохимических и металлографических исследований образцов основного металла и сварных соединений в условиях работы экстрактора фосфорной кислоты и показано:

- в экстракционной фосфорной кислоте высокой коррозионной стойкостью в широкой области анодных потенциалов обладают сплавы на железо-никелевой и никелевой основах: ХН60МБ, 06ХН28МДТ, ХН30МДБ и сплавы фирмы «ТиссенКрупп ВДМ» 59, 31, 33 – скорость коррозии менее 0,15 мм/год.

- обнаружена повышенная коррозионная стойкость в промышленных условиях экономнолегированной стали 08Х21Н6М2Т – скорость коррозии 0,0018 мм/год, то есть почти в 20 раз сталь более стойка, чем высоколегированные сплавы.

- межкристаллитной коррозии исследованных сталей не наблюдается.

Таким образом, для изготовления внутренних устройств, крышки экстрактора рекомендуются сплавы фирмы «ТиссенКрупп ВДМ» 31 (трубы) и 33 (лист), которые обладают более высокой коррозионной и эрозионной стойкостью в сравнении со сплавом 06ХН28МДТ (ЭИ-943).

Сплавы под индексами L-15 и L-25 обладают высокой коррозионной стойкостью при равномерном характере коррозии.

Список литературы: 1. Методы коррозионных испытаний металлических материалов. Основные требования. Оценка результатов; РД 24.200.16-90. – К.: – М.: Издательство стандартов, 1990. – 27 с. 2. Сталь. Металлографический метод оценки микроструктуры листов и ленты; ГОСТ 5640-68. – М.: Издательство стандартов, 1968. – 7 с. 3. Сталь. Эталоны микроструктуры; ГОСТ 8233-56. – М.: Издательство стандартов, 1957. – 8 с.

Поступила в редколлегию 25.03.10